


THERMOPLASTIC POLYVINYLALCOHOL-BASED MELT BLOWN NON-WOVEN FABRIC AND ITS PRODUCTION**Publication number:** JP2000314067 (A)**Publication date:** 2000-11-14**Inventor(s):** KIMURA TOMOAKI; FUJIWARA NAOKI**Applicant(s):** KURARAY CO**Classification:****- international:** *D04H3/00; D04H3/16; D04H3/00; D04H3/16;* (IPC1-7): D04H3/00; D04H3/16**- European:****Application number:** JP19990121327 19990428**Priority number(s):** JP19990121327 19990428; JP19990045745 19990224**Also published as:** JP4094169 (B2)**Abstract of JP 2000314067 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water degradable PVA-based melt blown non-woven fabric showing strong affinities to water such as a water dissolution property, water-absorbing property, water-swelling property, etc. **SOLUTION:** This non-woven fabric consists of a polyvinyl alcohol (A) having 200-500 viscosity-average degree of polymerization, 90-99.99 mole % saponification degree, 66-99.9 mole % central hydroxyl group in 3 successive hydroxyl groups in a triad expression for its vinyl alcohol units and 160-230 deg.C melting point, and also is characterized by containing 0.0003-1 pt.wt. alkali metal ion (B) based on 100 pts.wt. (A).

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-314067

(P2000-314067A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
D 0 4 H 3/00		D 0 4 H 3/00	D 4 L 0 4 7
	3/16	3/16	J

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平11-121327	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成11年4月28日 (1999. 4. 28)	(72) 発明者	木村 友昭 愛媛県西条市朔日市892番地 株式会社クラレ内
(31) 優先権主張番号	特願平11-45745	(72) 発明者	藤原 直樹 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
(32) 優先日	平成11年2月24日 (1999. 2. 24)	F ターム (参考)	4L047 AA16 AA29 AB03 AB08 AB10 CA19 CB04 CB07 CB08 EA05
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリビニルアルコール系メルトブローン不織布及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水溶解性、吸水性、水膨潤性等水に対して強い親和性を示す水崩壊性PVA系メルトブローン不織布を提供する。

【解決手段】 粘度平均重合度が200～500、鹸化度が90～99.99モル%、ビニルアルコールユニットに対するトライアド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基のモル分率が66～99.9モル%であり、融点が160℃～230℃であるポリビニルアルコール

(A) からなり、且つ(A)100重量部に対してアルカリ金属イオン(B)が0.0003～1重量部含有されていることを特徴とする熱可塑性ポリビニルアルコール系メルトブローン不織布。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粘度平均重合度が200～500、鹼化度が90～99.99モル%、ビニルアルコールユニットに対するトライアド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基のモル分率が66～99.9モル%であり、融点 $\geq 160^{\circ}\text{C}$ ～ 230°C であるポリビニルアルコール

(A)であって、(A)100重量部に対してアルカリ金属イオン(B)が0.0003～1重量部含有されているポリビニルアルコールからなるメルトブローン不織布。

【請求項2】 ポリビニルアルコールが、炭素数4以下の α オレフィン単位及び／またはビニルエーテル単位を0.1～25モル%含有する変性ポリビニルアルコールである請求項1に記載の不織布。

【請求項3】 ポリビニルアルコールがエチレン単位を3～20モル%含有する変性ポリビニルアルコールである請求項2に記載の不織布。

【請求項4】 1,2-グリコール結合の含有量が1.2～2.0モル%である請求項1～3のいずれか1項に記載の不織布。

【請求項5】 5°C 以上の水により崩壊する請求項1～4のいずれか1項に記載の不織布。

【請求項6】 5°C ～ 30°C の水により崩壊する請求項5に記載の不織布。

【請求項7】 70°C 以上の水により崩壊し、且つ 50°C 以下の水に対して99%以上の重量保持率を有する請求項1～4のいずれか1項に記載の不織布。

【請求項8】 不織布を構成する繊維の平均繊維径が $20\mu\text{m}$ 以下であり、通気度が $1\sim 400\text{cc}/\text{cm}^2/\text{秒}$ である請求項1～7のいずれか1項に記載の不織布。

【請求項9】 粘度平均重合度が200～500、鹼化度が90～99.99モル%、ビニルアルコールユニットに対するトライアド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基のモル分率が66～99.9モル%であり、融点(T_m)が 160°C ～ 230°C であるポリビニルアルコールであって、(A)100重量部に対してアルカリ金属イオン(B)が0.0003～1重量部含有されたポリビニルアルコールを、紡糸ノズル温度として(T_m+10) $^{\circ}\text{C}$ ～(T_m+80) $^{\circ}\text{C}$ 、熱風量として0.01～2.0Nm³/分/cmの条件下で紡出し、紡糸ノズルから50cm以内離れた捕集装置上に吹き付けることにより極細繊維ウェブを得ることを特徴とするポリビニルアルコール系メルトブローン不織布の製造方法。

【請求項10】 極細繊維ウェブを形成後、任意の段階で、不織布に加熱処理を施すことを特徴とする請求項9に記載の不織布の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は特定の組成からなる熱可塑性ポリビニルアルコール系メルトブローン不織布

とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリビニルアルコール（以下、PVAと略すこともある）系繊維としては1）原液溶媒と固化浴のいずれもが水系の湿式紡糸による繊維、2）原液溶媒が水の乾式紡糸による繊維、3）原液溶媒と固化浴のいずれもが溶媒系の湿式紡糸（ゲル紡糸）による繊維が知られている。

【0003】これらのPVA系水溶性繊維は、ステープルまたはショートカット繊維として製紙、乾式不織布や紡績などに用いられ、マルチフィラメントとして織物や編物に用いられている。特に 80°C ～ 90°C の熱水に可溶のショートカット繊維は繊維状バインダーとして製紙工業において重要な位置を占め、マルチフィラメントもケミカルレースの基布として多く用いられている。また近年の環境問題において生分解性繊維としても注目されている。

【0004】一方で、不織布の製造技術において、いわゆるメルトブローン不織布の製造技術は、原料ポリマーから直接不織布が形成されるため、一旦繊維化を行ってから、別工程で不織布を形成させる従来の乾式不織布や湿式不織布の製造技術に比べ、極めて合理的な不織布の製造方法として知られている。さらに、このメルトブローン不織布は、基本的に溶融紡糸法を利用して製造されるものであるため、有機溶媒を用いた湿式紡糸法で得られた従来のPVA繊維から構成される不織布と異なっており、不織布に微量の有機溶媒が残存するという問題もない。

【0005】また、一旦繊維を製造し、この繊維をカーディングして不織布とする、いわゆる乾式不織布の製造技術においては、繊維の製造における各種工程通過性及び不織ウェブ形成のカーディングのために、繊維の製造時に油剤を繊維表面に付着させることが必須であり、通常この油剤付着は水系処理液で処理される。ところが、水溶解性、吸水性、水膨潤性など水に対して強い親和性を示す繊維の繊維化には、水系処理液が使えず、このため、有機溶媒系の特殊配合処理液を使用し、大掛かりな設備対策が必要であった。その結果、このような繊維を原料とする不織布も所望の品質を確保して製造するには大きな制約があった。

【0006】このように合理的な溶融紡糸法を利用した不織布の製造技術をPVA系の繊維不織布に適用する試みは、いわゆるスパンボンド法において従来から検討されていた。

【0007】例えば、PVAを直接法によって不織布化する例としては、特開昭51-112980号公報において、平均重合度50～300、残存酢酸基15～80モル%、の無水ポリビニルアルコールを溶融押出したフィラメントを吸引ジェットで引き取り、噴射気流により形成面に吹き付けて堆積することを特徴とするポリビ

ニルアルコール系合成繊維不織布の製造方法が開示されている。平均重合度50～300、かつ残存酢酸基15～80モル%であるPVAは極短時間であれば、不織布が得られない事もないが、加熱溶解している間に、脱酢酸反応が起こり、発生した酢酸ガスのために作業環境が劣悪になるだけでなく、分子間脱酢酸による架橋のためにゲル化物が発生し、それによる溶解粘度の上昇、紡出ポリマー流へのゲル混入とポリマー流の切断、フィルター詰まり等のトラブルが発生し、工業生産のレベルには至っていない。

【0008】また、PVAからなるメルトブローン不織布は、マウリーン デーバー(Maureen Dever, Ph.D.)らによる論文「デベロプメント アンド エバリュエーションオブ ウォーター ソリュブル メルトブローン ノンウエブズ」(Development and Evaluation of Water Soluble Melt Blown Nonwovens), TAPPI Proceedings, Nonwovens Conference, pp99-110, 1993に開示されているが、この論文では、良好な冷水溶解度および生分解性を確保するため、特に、鹸化度90%未満のPVA樹脂を用いてメルトブローンがなされている。

【0009】また、A.Y.A.Khanらによる論文「メルトブローン プロセッシング アンド キャラクタリゼーション オブ セルロースアセテート アンド ポリビニルアルコール」(Melt Blown Processing and Characterization of Cellulose Acetate and Polyvinyl Alcohol), TAPPI Proceedings, Nonwovens Conference, pp111-113, 1993にPVAを用いたメルトブローン不織布が開示されているが、ここで用いられた樹脂はMI=26～30と言う事しか開示されておらず、具体的な樹脂の組成は開示されていない。さらに、特開平5-345013号公報には、50℃以上の温度で水溶性を示すPVAホモポリマーからなる布帛が開示され、布帛の例示としてメルトブローン不織布が開示されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、メルトブローン法によって優れた水崩壊性と適度なバリア性を有するポリビニルアルコールメルトブローン不織布を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、粘度平均重合度が200～500、鹸化度が90～99.99モル%、ビニルアルコールユニットに対するトライアド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基のモル分率が66～99.9モル%であり、融点が160℃～230℃であるポリビニルアルコール(A)であって、(A)100重量部に対してアルカリ金属イオン(B)が0.0003～1重量部含有されているポリビニルアルコールからなるメルトブローン不織布であり、また、粘度平均重合度が200～500、鹸化度が90～99.99モル%、ビニルアルコールユニットに対するト

ライアド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基のモル分率が66～99.9モル%であり、融点(Tm)が160℃～230℃であるポリビニルアルコールであって、(A)100重量部に対してアルカリ金属イオン(B)が0.0003～1重量部含有されたポリビニルアルコールを、紡糸ノズル温度として(Tm+10)℃～(Tm+80)℃、熱風量として0.01～2.0Nm³/分/cm²の条件下で紡出し、紡糸ノズルから50cm以内離れた捕集装置上に吹き付けることにより極細繊維ウェブを得ることを特徴とするポリビニルアルコール系メルトブローン不織布の製造方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のポリビニルアルコール系メルトブローン不織布におけるポリビニルアルコールとは、ポリビニルアルコールのホモポリマーおよび、共重合、末端変性、および後反応により官能基を導入した変性ポリビニルアルコールも包含する。

【0013】本発明に用いられるPVAの粘度平均重合度(以下、重合度と略記する)は200～500であり、230～470が好ましく、250～450が特に好ましい。重合度が500を越えると溶解粘度が高いため、メルトブローン不織布の平均繊維径が大きくなり、また繊維が部分的にコイル状あるいは鞠状の固まりとなったものが混在するようになり、ザラついた手触りの不織布になってしまい、メルトブローン不織布の特徴を生かすことができなくなる。そして更に過剰に重合度を上げた場合、ノズルからポリマーを吐出する事ができなくなる。

【0014】なお、PVAの重合度(P)はJIS-K6726に準じて測定される。すなわち、PVAを再鹸化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度[η](dl/g)から次式により求められるものである。

$$P = ([\eta] \times 10^3 / 8.29) (1 / 0.62)$$

重合度が上記範囲にある時、本発明の目的がより好適に達せられる。

【0015】本発明に使用されるPVAの鹸化度は90～99.99モル%でなければならず、92～99.98モル%が好ましく、93～99.97モル%がより好ましく、94～99.96モル%が特に好ましい。鹸化度が90モル%未満の場合にはPVAの熱安定性が悪く、熱分解やゲル化によって満足なメルトブローン紡糸を行うことができないのみならず、後述する共重合モノマーの種類によってはPVAの水溶液への崩壊性が低下し、本発明で目的とする水崩壊性不織布を得ることができない場合がある。一方、鹸化度が99.99モル%よりも大きいPVAは安定に製造することができず、繊維化も安定にできない。

【0016】本発明において、トライアド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基とは、PVAのdl6-DMS

O溶液での500MHz プロトンNMR (JEOLGX-500) 装置、65℃測定による水酸基プロトンのトライアッドのタクティシティを反映するピーク (I) を意味する。ピーク (I) はPVAの水酸基のトライアッド表示のアイソタクティシティ連鎖 (4.54ppm)、ヘテロタクティシティ連鎖 (4.36ppm) およびシンジオタクティシティ連鎖 (4.13ppm) の和で表され、全てのビニルアルコールユニットにおける水酸基に由来するピーク (II) はケミカルシフト4.05ppmから4.70ppmの領域に現れることから、本発明のビニルアルコールユニットに対するトライアッド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基のモル分率は、 $100 \times (I) / (II)$ で表されるものである。

【0017】本発明においては、上記で求められる水酸基3連鎖の中心水酸基の量を制御することで、PVAの水溶性、吸湿性、耐水性など水に関わる諸物性、強度、伸度、弾性率など繊維に関わる諸物性、融点、熔融粘度、熔融粘性など熔融成形に関わる諸物性をコントロールできることを見出した。これはトライアッド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基は結晶性に富み、PVAの特長を発現させるためと思われる。

【0018】本発明の不織布におけるPVAのトライアッド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基の含有量は66~99.9モル%であり、70~99モル%が好ましく、74~97モル%がより好ましく、75~96モル%がさらに好ましく、76~95モル%が特に好ましい。PVAのトライアッド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基の含有量が66モル%未満の場合には、ポリマーの結晶性が低下し、熔融紡糸時の曳糸性が乏しく本発明で目的とするメルトブローン不織布が満足に得られない。また、水崩壊性不織布が得られない場合がある。PVAのトライアッド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基の含有量が99.9モル%より大きい場合には、ポリマーの融点が高いため熔融成形温度を高くする必要があり、その結果、ポリマー熔融成形時の熱安定性が悪く、分解、ゲル化および着色等のトラブルが発生する。

【0019】本発明に用いられるPVAの融点は160~230℃であり、170~227℃が好ましく、175~224℃がより好ましく、180~220℃が特に好ましい。融点が160℃未満の場合には、PVAの結晶性が低下し十分な強度を有する繊維が得られないと同時に、ブローン時に十分な曳糸性が得られず、ウェブ中に玉状の樹脂塊が多数混在してしまい、いわゆるメルトブローン不織布としての性能を保持できないウェブになってしまい、さらには、ウェブ化できない場合もある。一方、融点が230℃を越えるとブローン温度が高くなり、ブローン温度とPVAの分解温度が近づくためにPVAメルトブローン不織布を安定に製造することができない。

【0020】PVAの融点はDSCを用いて 窒素

中、昇温速度10℃/分で250℃まで昇温後、室温まで冷却し、再度昇温速度10℃/分で250℃まで昇温した場合のPVAの融点を示す吸熱ピークのピークトップの温度を意味する。

【0021】本発明で使用されるPVAは、ビニルエステル系重合体のビニルエステル単位を鹸化することにより得られる。ビニルエステル単位をポリマー中に導入するためのビニル化合物単量体としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニルおよびパーサティック酸ビニル等が挙げられ、これらの中でもPVAを得る点からは酢酸ビニルが好ましい。

【0022】本発明の不織布を構成するPVAは、ビニルアルコール単位及びビニルエステル単位以外の単量体単位を含有している事が好ましい。このような単位としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセン等の α -オレフィン類、アクリル酸およびその塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸およびその塩、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピル等のメタクリル酸エステル類、アクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、n-エチルメタクリルアミド等のメタクリルアミド誘導体、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、エチレングリコールビニルエーテル、1,3-プロパンジオールビニルエーテル、1,4-ブタンジオールビニルエーテル等のヒドロキシ基含有のビニルエーテル類、アリルアセテート、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル等のアリルエーテル類、オキシアルキレン基を有する単量体、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン類、酢酸イソプロペニル、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、7-オクテン-1-オール、9-デセン-1-オール3-メチル-3-ブテン-1-オール等のヒドロキシ基含有の α -オレフィン類、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸または無水イタコン酸等に由来するカルボキシル基を有する単量体；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等に由来するスルホン酸基を有する単量体；ビニロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシメチルジエチルアミン、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドジメチルアミン、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウム

ムクロライド、ジメチルアリルアミン、アリルエチルアミン等に由来するカチオン基を有する単体が挙げられる。これらの単体の含有量は、通常25モル%以下である。

【0023】これらの単体の中でも、入手のしやすさなどからエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセン等の α -オレフィン類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、エチレングリコールビニルエーテル、1,3-プロパンジオールビニルエーテル、1,4-ブタンジオールビニルエーテル等のヒドロキシ基含有のビニルエーテル類、アリルアセート、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル等のアリルエーテル類、オキシアルキレン基を有する単体、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、7-オクテン-1-オール、9-デセン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール等のヒドロキシ基含有の α -オレフィン類に由来する単体が好ましい。

【0024】中でも共重合性、ブローン時の曳糸性、繊維の水溶解性、吸水性、水膨潤性等水に対して優れた親和性を示す水崩壊性の観点から、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンの炭素数4以下の α -オレフィン類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類がより好ましい。炭素数4以下の α -オレフィン類および/またはビニルエーテル類に由来する単位は、PVA中に0.1~25モル%存在していることが好ましく、4~15モル%が更に好ましく、6~13モル%が特に好ましい。さらに、 α -オレフィンがエチレンである場合は、ブローン時の曳糸性が良好となり、平均繊維径20 μ m以下のブローン繊維が安定して形成されることから、特にエチレン単位が3~20モル%、より好ましくは6~13モル%導入された変性PVAを使用することが好ましい。

【0025】本発明で使用するPVAの重合方法としては、溶液重合、バルク重合、パール重合、乳化重合等をあげることができる。その中でも、無溶媒あるいはアルコールなどの溶媒中で重合する塊状重合法や溶液重合法が通常採用される。溶液重合時に溶媒として使用されるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールなどの低級アルコールが挙げられる。共重合に使用される開始剤としては、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-バレロニトリル)、過酸化ベンゾイル、n-プロピルパーオキシジカーボネートなどのアゾ系開始剤または過酸化物系開始剤などの公知の開始剤

が挙げられる。重合温度については特に制限はないが、0℃~150℃の範囲が適当である。

【0026】本発明で使用するPVAにおけるアルカリ金属イオン(B)の含有割合は、PVA(A)100重量部に対して0.0003~1重量部であり、0.0003~0.8重量部が好ましく、0.0005~0.6重量部がより好ましく、0.0005~0.5重量部が特に好ましい。アルカリ金属イオンの含有割合が0.0003重量部未満の場合には、ブローン時にゲル化しやすく繊維化しにくいばかりでなく、十分な水溶性が得られず未溶解物が残る場合がある。また、アルカリ金属イオンの含有量が1重量部より多い場合にはブローン時の分解及びゲル化が著しく繊維化することができない。アルカリ金属イオンとしては、カリウムイオン、ナトリウムイオン等が挙げられる。

【0027】本発明において、特定量のアルカリ金属イオン(B)をPVA中に含有させる方法は特に制限されず、一旦PVAを得た後にアルカリ金属イオン含有の化合物を添加する方法、ビニルエステルの重合体を溶媒中において鹸化するに際し、鹸化触媒としてアルカリイオンを含有するアルカリ性物質を使用することによりPVA中にアルカリ金属イオンを配合し、鹸化して得られたPVAを洗浄液で洗浄することにより、PVA中に含まれるアルカリ金属イオンを制御する方法などが挙げられるが後者の方が好ましい。尚、アルカリ金属イオンの含有量は、原子吸光法で求めることができる。

【0028】鹸化触媒として使用するアルカリ性物質としては、水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムが挙げられる。鹸化触媒に使用するアルカリ性物質のモル比は、酢酸ビニル単位に対して0.004~0.5が好ましく、0.005~0.05が特に好ましい。鹸化触媒は、鹸化反応の初期に一括添加しても良いし、鹸化反応の途中で追加添加しても良い。鹸化反応の溶媒としては、メタノール、酢酸メチル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶媒の中でもメタノールが好ましく、含水率を0.001~1重量%に制御したメタノールがより好ましく、含水率を0.003~0.9重量%に制御したメタノールがより好ましく、含水率を0.005~0.8重量%に制御したメタノールが特に好ましい。洗浄液としては、メタノール、アセトン、酢酸メチル、酢酸エチル、ヘキサン、水などがあげられ、これらの中でもメタノール、酢酸メチル、水の単独もしくは混合液がより好ましい。洗浄液の量としてはアルカリ金属イオン(B)の含有割合を満足するように設定されるが、通常、PVA100重量部に対して、300~5000重量部がより好ましい。洗浄温度としては、5~80℃が好ましく、20~70℃がより好ましい。洗浄時間としては20分間~10時間が好ましく、1時間~6時間がより好ましい。

【0029】さらに、本発明に用いられるPVAには

熔融粘度を下げるためや不織布の柔軟性を付与するために可塑剤を添加してもよい。可塑剤としては、PVAのガラス転移点や熔融粘度を低下させる化合物であれば特に制限はないが、例えば、水、エチレングリコール及びそのオリゴマー、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、およびそのオリゴマー、ポリグリセリンやグリセリン等にエチレンオキシド、プロピレンオキシド等が付加したグリセリン誘導体、ソルビトール、ペンタエリスリトール等が挙げられる。中でもグリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ソルビトール、ペンタエリスリトール等の多価アルコール及びその誘導体が好適に使用される。可塑剤の添加量に制限はないが、PVA100重量部に対して、0.01~10重量部の範囲で可塑剤を添加することが好ましい。

【0030】また本発明の目的や効果を損なわない範囲で、必要に応じて銅化合物等の安定剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、可塑剤、潤滑剤、結晶化速度遅延剤を重合反応時、またはその後の工程で添加することができる。特に熱安定剤としてヒンダードフェノール等の有機系安定剤、ヨウ化銅等のハロゲン化銅化合物、ヨウ化カリウム等のハロゲン化アルカリ金属化合物を添加すると、繊維化の際の溶融滞留安定性が向上するので好ましい。

【0031】さらに、必要に応じて平均粒子径が500nm以下の微粒子を0.1~5重量%、重合反応時、またはその後の工程で添加することができる。微粒子の種類は特に限定されず、例えばシリカゲル（コロイダルシリカ）、乾式法シリカ、酸化アルミニウムを含有する乾式法シリカ、粒子表面にアルキル基を有しかつ粒子表面にシラノール基を封鎖した乾式法シリカ、アルミナゾル（コロイダルアルミナ）、酸化チタン、炭酸カルシウムおよびそのゾル（コロイダル炭酸カルシウム）等の不活性微粒子；リン化合物と金属化合物とをPVAの重合反応系で反応析出せしめた内部析出微粒子などをあげることができる。特に平均粒子径が15~70nmシリカが好ましく、メルトブローン紡糸性が向上する。

【0032】本発明のポリビニルアルコールからなるメルトブローン不織布の製造は、例えば、インダストリアル・アンド・エンジニアリング・ケミストリー、48巻、第8号（p1342~p1346）、1956年において既に公知のメルトブローン装置を用いて製造することができる。すなわち、溶融押出機でPVAペレットを溶融混練し、溶融したポリマーをギヤポンプで計量し、メルトブローン紡糸ノズルに導いて吐出させ、これを加熱した空気流で吹き飛ばすことで紡糸し、これを捕集装置上に堆積させ不織布化し、これを巻き取る事で得られる。また、必要に応じて、ノズル直下において、約40℃以下の冷風をメルトブローン繊維流中に吹き付ける事により、不織布内の繊維接着程度を最小限に抑えることで、できた不織布をより柔軟なものとする事がで

きる。

【0033】但し、本発明におけるメルトブローン不織布化条件として、ブローン温度をポリマーの融点 T_m に対して、 $(T_m+10^{\circ}\text{C})\sim(T_m+80^{\circ}\text{C})$ でメルトブローン紡糸することが重要である。ブローン温度が $(T_m+10^{\circ}\text{C})$ より低いとポリマーの熔融粘度が高すぎて、高速ブローンエアによる樹脂の細化ができず、非常に粗な不織布になってしまう。また、 $(T_m+80^{\circ}\text{C})$ を越えるとPVAの熱分解が起こり安定した紡糸ができない。

【0034】本発明におけるPVAの融点 T_m とは、示差走査熱量計（DSC：例えばMettler社TA3000）で観察される主吸熱ピークのピーク温度である。

【0035】また本発明のメルトブローン不織布は、必要に応じて、一部あるいは全ての繊維を熱圧着することにより繊維間の接着力を向上し、不織布強度の向上を行っても良い。本発明のメルトブローン不織布を構成する繊維は、そのウェブ形成時の繊維同士の接着度合いが低いいため、ウェブの繊維が引き抜かれる形で破断する場合がある。そこで、例えば熱エンボス加工や熱カレンダー等によって繊維同士を部分的にあるいは全面に渡って熱圧着し固定することでウェブ強度を向上させ、実用性を向上させることができる。熱圧着処理における加熱ロールの温度、圧力、処理速度、エンボスロール模様等は目的に応じて適宜選択することができる。本発明における不織布を構成するPVA系長繊維は、水に対して活性であって水の存在下では見かけの融点が低下することから、水を付与した後で熱圧処理を行う場合には、加熱ロールの温度を下げる事が可能である。

【0036】このようにして得られる本発明の熱可塑性PVA系メルトブローン不織布は、用途に応じて、種々の通気度を有する不織布とすることができ、例えば、1~400cc/cm²/秒程度の通気度を持つ不織布とすることができる。この場合、不織布を構成する繊維の平均繊維径が20 μm を超えると、かかる範囲の通気度を達成することが困難となるので、平均繊維径は20 μm 以下であることが好ましい。また、本発明の不織布は、水溶性、吸水性、水膨潤性など水に対して強い親和性を示す水崩壊性不織布であり、5℃という冷水に対しても良好な水崩壊性、特に水溶性を示す不織布とすることができ、5℃~30℃という通常的环境温度範囲の水による処理が可能である。

【0037】ここで、不織布の水崩壊性とは、不織布が元のシートの形態をとどめない状態になることを言い、典型的には水によって不織布が溶解してしまうこと、不織布を構成する繊維同士の結合がはずれてシートの形態をとどめない状態、場合によっては吸水、膨潤などにより収縮、湾曲、シワなどの歪みにより塊状になることを示す。

【0038】このようにして得られたメルトブローン不

織布は、このままで水崩壊性を有する不織布であるが、より高温で水崩壊性を発現する必要がある場合、該不織布を熱処理する事で調整が可能である。これは、熱処理によって繊維を形成している樹脂の結晶化を促進することによる。熱処理そのものは、メルトブローン不織布製造工程中でも良いし、一旦巻き取った後に改めて熱処理する方法でも差し支えない。このように熱処理を施した場合、本発明の不織布は、50℃未満では、不織布を構成するPVAの重量保持率が99%以上と水崩壊性を示さず、さらに高温下になると、例えば70℃以上という条件下では速やかに溶解するといった温度に対して制御された水崩壊性を示すものである。

【0039】不織布の熱処理は、40℃～ $T_m - 5^\circ\text{C}$ の温度で、熱処理されることが重要である。この場合、処理温度が40℃より低い場合には十分に結晶化した繊維が得られず該不織布の水崩壊温度の向上効果を得ることができない。また処理温度が $T_m - 5^\circ\text{C}$ を越える場合には繊維が熱により膠着し、不織布の表面がざらついたり、風合いが硬くなる等して好ましくない。

【0040】また、熱処理の方法は、水浴のように水に直接不織布を晒す方法以外で有ればよく、熱風、熱板、熱ローラー等によって行うことができるが、工業的に連続処理のしやすい熱ローラーをもちいて処理する方法が好ましい。この熱ローラーを用いる場合は、不織布を熱ローラーにタッチさせる方法を用いる。この熱処理は、不織布の片面のみ熱処理しても良いし、両面を処理しても良い、また、必要に応じて熱だけでなく圧力をも同時に加えてもよい。そして、不織布の水に対する溶解温度は、原料ポリマーの仕様以外に、ブローン温度、ブローンエア量等のブローン条件や不織布にしてからの熱処理温度あるいは熱処理時間等の熱履歴によって、冷水で溶解する不織布から沸騰水でやっと溶解する不織布まで、自由に変えることができる。

【0041】また、不織布を溶解処理する場合の水温は目的に応じて適宜調整すれば良いが、処理温度は高いほど処理時間が短くなる。熱水を用いて溶解する場合には50℃以上で処理するのが好ましく、60℃以上が更に好ましく、70℃以上が特に好ましく、80℃以上が最も好ましい。また、PVAからなるメルトブローン不織布の溶解処理は該繊維の分解を伴うものであってもよい。

【0042】本発明のPVAメルトブローン不織布を構成する繊維は生分解性を有しており、活性汚泥処理あるいは土壌に埋めておくと分解されて水と二酸化炭素になる。該繊維を活性汚泥で連続処理すると二日から1ヶ月間ほどでほぼ完全に分解される。生分解性の点から該繊維の鹸化度は90～99.99モル%が好ましく、92～99.98モル%がより好ましく、93～99.97モル%が特に好ましい。また、該不織布を構成する変性PVA中の1, 2-グリコール結合含有量は1.2～

2.0モル%が好ましく、1.25～1.95モル%がより好ましく、1.3～1.9モル%が特に好ましい。PVA中の1, 2-グリコール結合含有量が2.0モル%以上の場合にはPVAの熱安定性が悪くなり、メルトブローン紡糸性が低下する場合がある。PVA中の1, 2-グリコール結合含有量はNMRのピークから求めることができる。鹸化度99.9モル%以上に鹸化後、十分にメタノール洗浄を行い、次いで90℃下で2日間減圧乾燥を行ったPVAをd6-DMSOに溶解し、トリフルオロ酢酸を数滴加えた試料を500MHzのプロトンNMR (JEOL GX-500)を用いて、80℃で測定する。ビニルアルコール単位のメチン基由来のピークは3.2～4.0ppm (積分値A)、1, 2-グリコール結合の1つのメチン基由来のピークは3.25ppm (積分値B)に帰属され、次式で1, 2-グリコール結合含有量を算出できる。ここで、Δは変性量(モル%)を表す。

$$1, 2\text{-グリコール結合含有量 (モル\%)} = B (100 - \Delta) / A$$

【0043】このような本発明のPVAメルトブローン不織布は、PVAの選択及び不織布製造時の条件設定変更等により、用途に応じた水溶性ないしは崩壊性を付与することができ、かかる特性を利用してPVAメルトブローン不織布単独で、又は補強その他の目的に応じて他の不織布(例えば、スパンボンド、乾式不織布、湿式不織布など)や織物、編物、網状物、フィルム等と積層して各種製品に用いることができ、例えば、洗剤、浴用剤、殺菌剤、脱臭剤、医薬、農薬等の薬剤、種、食品、餌などを包装するための包装材料、各種商品、製品、部品、粉体等のラッピング材料、使い捨てカイロ用袋、おむつライナー、紙おむつ、生理用品、失禁パッド等の衛生材料、サージカルガウン、サージカルテープ、マスク、シーツ、包帯、ガーゼ、清浄綿、救急絆基布、パップ材基布、創傷被覆材等のメディカル関連製品、刺繍レース、スプライングテープ、ホットメルト用シート(仮止め用シートも含む)、芯地、植生用シート、農業用被覆材、根巻きシート、マスキングテープ、キャップ、フィルター類、ワイピングクロス類、研磨布、タオル、おしぼり、化粧用パフ、化粧用バック材、エプロン、手袋、テーブルクロス、便座カバー等の各種カバー、壁紙、壁紙等の裏糊として使用される通気性再湿接着材、水溶性玩具等の用途に用いることができる。また、本発明の不織布は、製品の製造段階でその一部に用い、溶解除去することによって最終製品に至るような中間資材的な使用も可能であり、また、本発明の不織布を積層製品の1層に用いることで、該製品全体の水崩壊性の時期を段階的に制御することも可能と考えられる。さらに、常温수에膨潤する程度の変性PVAによって本発明の不織布を作成することにより、不織布を高吸水性樹脂や高吸水性繊維不織布の代替物として使用することも可

能である。

【0044】

【実施例】次に本発明を具体的に実施例で説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部及び%は断りのない限り重量に関するものである。

【0045】PVAの分析方法及びPVAのトライアド表示による3連鎖の水酸基の割合及びPVAの融点の測定法は前述した通りである。

【0046】[水崩壊性]本発明のPVA系メルトブローン不織布の水中での崩壊とは、約0.1gの正方形の不織布試料を採取、秤量した後、所定の温度に調整した1000ccの蒸留水に投入し、時々かき混ぜながら、約30分間放置する。その後、不織布試料の状態を観察し、不織布シートの形状を保持していない場合、崩壊したと定義する。その後、不織布試料の状態を観察し、不織布シートの形状を保持していない場合、崩壊したと定義する。不織布試料が、収縮、膨潤、湾曲等により塊状になり、不織布シートの形状を保持しているかどうか目視では判断できない場合は、試料片を取り出し、乾燥した後秤量し、水投入前と比較し、重量保持率が70%以下であれば、崩壊したと見なした。

【0047】[重量保持率]PVAメルトブローン不織布の重量保持率は、未処理の不織布重量(25℃、60%R、H、中で24hr放置後)に対する50℃の水中に30分浸漬し、乾燥した後に、25℃、60%R、H、中で24hr放置後の重量百分率とした。

【0048】[不織布の強度・伸度]JIS L1085

「不織芯地試験方法」に準拠して測定した。

【0049】[通気度の測定]JIS L1096

「一般織物試験方法」のA法に準拠して、フラジール試験機にて測定した。

【0050】[平均繊維径の測定]走査型電子顕微鏡(を用いて、不織布の表面を1000倍に拡大した写真を撮影し、この写真に2本の対角線を引き、この対角線と交わった繊維の太さを倍率換算した値を用いた。そして、それら繊維の100本の平均値を平均繊維径として用いた。ただし、該当する繊維が不鮮明であったり、複数本重なるなどして1本の繊維径を測定できない場合は、測定対象から除外した。

【0051】実施例1

攪拌機、窒素導入口、エチレン導入口および開始剤添加口を備えた100L加圧反応槽に酢酸ビニル29.0kgおよびメタノール31.0kgを仕込み、60℃に昇温した後30分間窒素バブリングにより系中を窒素置換した。次いで反応槽圧力が5.9kg/cm²となるようにエチレンを導入仕込みした。開始剤として2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)(AMV)をメタノールに溶解した濃度2.8g/l.溶液を調整し、窒素ガスによるバブリングを行っ

て窒素置換した。上記の重合槽内温を60℃に調整した後、上記開始剤溶液170mlを注入し重合を開始した。重合中はエチレンを導入して反応槽圧力を5.9kg/cm²に、重合温度を60℃に維持し、上記の開始剤溶液を用いて610ml/hrでAMVを連続添加して重合を実施した。10時間後に重合率が70%となったところで冷却して重合を停止した。反応槽を解放して脱エチレンした後、窒素ガスをバブリングして脱エチレンを完全に行った。次いで減圧下に見反酢酸ビニルモノマーを除去し、ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液とした。得られた該ポリ酢酸ビニル溶液にメタノールを加えて濃度が50%となるように調整したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液200g(溶液中の酢酸ビニルユニットに対してモル比(MR)0.10)のアルカリ溶液(NaOHの10%メタノール溶液)を添加して鹼化を行った。アルカリ添加後約2分の後、系がゲル化したものを粉碎器にて粉碎し、60℃で1時間放置して鹼化を進行させた後、酢酸メチル1000gを加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和の終了を確認後、汙別して得られた白色固体のPVAにメタノール1000gを加えて室温で3時間放置洗浄した。上記洗浄操作を3回繰り返した後、遠心脱液して得られたPVAを乾燥機中70℃で2日間放置して乾燥PVAを得た。

【0052】得られたエチレン変性PVAの鹼化度は98.4モル%であった。また、該変性PVAを灰化させた後、酸に溶解したものをを用いて原子吸光度計により測定したナトリウムの含有量は、変性PVA100重量部に対して0.03重量部であった。また、重合後未反応酢酸ビニルモノマーを除去して得られたポリ酢酸ビニルのメタノール溶液をn-ヘキサンに添加して沈殿させたポリ酢酸ビニルを採取した後、該ポリ酢酸ビニルをアセトンに溶解させ、再度n-ヘキサンに添加して沈殿させる再沈精製を3回行った後、80℃で3日間減圧乾燥を行って精製ポリ酢酸ビニルを得た。該ポリ酢酸ビニルをd6-DMSOに溶解し、500MHzプロトンNMR(JEOL GX-500)装置を用いて80℃で測定したところ、エチレンの含有量は10モル%であった。上記のポリ酢酸ビニルのメタノール溶液をアルカリモル比0.5で鹼化した後、粉碎したものを60℃で5時間放置して鹼化を進行させた後、メタノールソックスレーを3日間実施し、次いで80℃で3日間減圧乾燥を行って精製されたエチレン変性PVAを得た。該PVAの平均重合度を常法のJIS K6726に準じて測定したところ330であった。該精製PVAの1,2-グリコール結合量および水酸基3連鎖の水酸基の含有量を500MHzプロトンNMR(JEOL GX-500)装置による測定から前述の通り求めたところ、それぞれ1.50モル%および83モル%であった。さらに、該精製された変性PVAの5%水溶液を調整し、厚み

10μmのキャスト製フィルムを作成した。該フィルムを80℃で1日間減圧乾燥を行った後に、DSC（メトラ社、TA3000）を用いて、前述の方法によりPVAの融点を測定したところ206℃であった。（表

1）
【0053】
【表1】

例	重合度	融点度 (℃)	Tm (℃)	変性種	変性量 (wt%)	OH基3連鎖 (wt%)	ナトリウムイオン (重量部)	1,2-ジオール結合量 (wt%)
実施例1	330	98.4	206	エチレン	10	83	0.03	1.5
2	280	95.7	186	エチレン	10	82	0.3	1.5
3	230	98.9	205	エチレン	13	78	0.7	1.6
4	480	91.3	180	エチレン	4	91	0.0005	1.95
5	330	98.3	222	無	-	99	0.03	1.45
6	440	98.4	204	プロピレン	3	93	0.001	1.7
7	250	98.4	202	エチレン/プロピレン/2-メチル-2-ブチル	3	93	0.03	1.7
8	330	98.3	180	エチレン/2-メチル-2-ブチル	6	88	0.03	1.6
9	280	93.7	182	エチレン/2-メチル-2-ブチル	2	93	0.001	1.75
10	440	98.4	188	エチレン/2-メチル-2-ブチル	8	84	0.001	1.5
11	330	96.9	170	エチレン/エチレン/2-メチル-2-ブチル	16+4	73	0.03	1.2
12	230	99.8	224	5-ヘプテン-1-オール	1.2	96	0.0006	1.8
13	280	95.7	181	エチレン	10	82	0.03	2.2
14	480	91.3	185	エチレン	4	91	0.03	1.0
15	330	98.9	200	エチレン	19	73	0.03	1.4
16	330	98.4	184	エチレン	24	68	0.3	1.25
比較例1	560	98.4	206	エチレン	10	83	0.03	1.5
2	150	98.4	206	エチレン	10	82	0.03	1.5
3	330	98.9	188	無	-	99	0.001	1.8
4	230	99.7	232	無	-	99	0.03	1.45
5	330	99.1	155	エチレン/2-メチル-2-ブチル	10	85	0.03	1.5
6	330	98.4	206	エチレン	10	83	0.0001	1.5
7	330	98.4	206	エチレン	10	83	1.4	1.5
8	440	98.3	220	無	-	99.95	0.3	1.7
9	330	97.9	182	エチレン/エチレン/2-メチル-2-ブチル	17+5	65	0.03	1.2
10	330	98.4	177	エチレン	28	63	0.3	1.25
11	330	98.4	171	エチレン	32	59	0.3	1.0
12	330	88.9	188	無	-	88	0.03	1.5

【0054】上記で得られたPVAを溶融押出機を用いて250℃で溶融混練し、溶融したポリマー流をメルトブローダイヘッドに導き、ギャポンで計量し、直径0.3mmφの孔を0.75mmピッチで一列に並べたメルトブローンノズルから吐出させ、同時にこの樹脂に250℃の熱風を噴射して吐出した繊維を成形コンベア上に捕集し、目付50g/m²のメルトブローン不織布を得た。このときの樹脂の単孔吐出量は0.2g/分/孔であり、熱風量は0.15Nm³/分/cm幅であり、ノズルと捕集コンベア間の距離は15cmであった。また、この時メルトブローン装置のノズル直下に二次エア吹き付け装置を設置した設備を用いて、メルトブロー繊維流中に、1m³/分/cm幅の流量で、15℃の空気流

を吹き付けた。

【0055】得られたメルトブローン不織布は、繊維径9.6μm、通気度140cc/cm²/秒を有する不織布となり、5℃の冷水に投入したところ、元の不織布形態をとどめず溶解した。また、同様に50℃の温水に投入しても、元の不織布形態をとどめず溶解した。その他、ブローン状態、得られた不織布の状態、98℃熱水中での水崩壊性等の評価結果はまとめて表2に記載した。また、この不織布の物性については表3に記載した。なお、表中の記号の意味は次の通り。

◎：極めて良好 ○：良好 △：やや難あり ×：不良

【0056】

【表2】

	不 織 布 製 造 条 件			評 価 結 果			
	ブローン 温度℃	一次吐出量 l/min	ダイコク タ-距離 cm	ブローン 状 態	不 織 布 の 状 態	水 崩 壊 性 (98℃水中)	総合 評 価
実施例1	250	0.15	15	○	○	溶解	○
2	230	0.15	20	○	○	溶解	○
3	250	0.15	15	○	○	溶解	○
4	230	0.10	20	○	○~△	溶解	○
5	260	0.15	15	○	○	溶解	○
6	250	0.15	15	○	○	溶解	○
7	240	0.15	20	○	○	溶解	○
8	220	0.15	20	○	○	溶解	○
9	220	0.15	20	○	○	溶解	○
10	210	0.10	15	○	○~△ 地合やや粗	溶解	○~△
11	210	0.15	30	○	○~△ ゴムやや膠着	溶解	○
12	260	0.10	15	○	○~△	溶解	○
13	210	0.15	20	○~△	○	溶解	○
14	230	0.08	20	○~△	○~△ 地合やや粗	溶解	○
15	250	0.15	20	○	○	膨潤(注1)	○
16	220	0.15	30	○	○	膨潤(注2)	○
比較例 1	260		-	×	- 溶解粘度高すぎ 不織布化不可	-	×
2	230		-	×	- 同上	-	×
3	220	(0.05)	(20)	×	×	ゲル化して樹脂粒 散在	×
4	260		-	×	- 溶解粘度高すぎ 不織布化不可	-	×
5	190	(0.05)	(15)	△~×	×	ゴムやや膠着	×
6	250	(0.05)		×	- 短時間(約5分) で樹脂粒散在	-	×
7	250	(0.05)	-	×	- 熱分解して安定紡糸 不可	-	×
8	260	(0.05)	-	×	- 短時間(約5分)で ショット多発	-	×
9	210	(0.05)	-	×	- 変色性が悪く繊維化 不可	-	×
10	230	0.15	20	○	○	崩壊せず(注3)	×
11	230	0.15	20	○	○	崩壊せず(注4)	×
12	230		-	×	- 熱分解して安定紡糸 不可	-	×

注1：98℃熱水中での重量保持率55%、注2：98℃熱水中での重量保持率73%、

注3：98℃熱水中での重量保持率88%、注4：98℃熱水中での重量保持率92%

【0057】実施例2~16

実施例1で用いたPVAの代わりに表1に示すPVAを用い、表2に示した紡糸温度以外は実施例1と全く同じ条件下にてPVAメルトブローン不織布を得た。これらのブローン状態、得られた不織布の状態、水崩壊性等の評価結果はまとめて表2に記載した。

【0058】実施例17

実施例1で得たPVAメルトブローン不織布を、圧着面積率20%の丸い凸部を有する金属製彫刻ロールとフラットな金属ロールとの間で熱圧着エンボス加工し、エンボス不織布を得た。このときのロールの表面温度は、彫刻ロール、フラットロール共に100℃であり、線圧35kg/cmL、速度5m/分であった。この不織布の物性については、表3に記載した。エンボス加工により不織布強度が向上したのは、エンボス加工により不織布中の繊維が固定され、繊維がす抜ける頻度が少なくなることによって起因していると推定される。

【0059】実施例18~22

実施例1で得たPVAメルトブローン不織布を、表面速度5m/分の速度で回転している金属製フラットロール

に、接触させながら走行させ、続いて同条件のロールに反対の面を接触させることにより熱処理を行った。このとき、ロールと不織布が接触状態にある時間は、表、裏共に約8秒であった。この時、熱処理温度の違いによる不織布の水崩壊性の变化を明確にするため、処理温度を数点変更することで、各々試料を採取した。これらの試料の形態、物性、水崩壊性を調査した結果を表3および表4に示した。更に、水崩壊性に関連して、50℃の温水に浸漬した後の重量保持率、外観についても調査し表4に示した。これらの不織布は全て水に膨潤したが、熱処理温度が高いほど重量保持率は向上し、180℃および200℃の熱処理品は重量保持率99%以上で、且つ外観の変化も殆ど見られなかった。そして、特に、実施例18~20の不織布では、50℃水浸漬後の不織布外観は、膨潤により不織布を構成する繊維の形態がくずれ、フィルム状になっていた。また、実施例18の不織布については重量保持率30%あるものの、膨潤による繊維形態の崩れが著しかった。

【0060】

【表3】

	エンボス 温度 (℃)	熱処理 温度 (℃)	回数 (回)	目付 (g/m ²)	厚さ (mm)	破断強力 MD×CD (kg/5cm)	破断伸度 MD×CD (%)	引裂強度 MD×CD (g)	通気度 (cc/cm ² /秒)
実施例 1	—	—	—	49.5	0.475	0.26×0.52	12×83	—	140
17	100	—	—	53.2	0.461	2.66×1.78	89×100	660×520	145
18	—	80	1	48.4	0.462	0.22×0.48	5×81	—×—	147
19	—	100	1	48.0	0.454	0.24×0.52	4×92	—×—	161
20	—	140	1	47.0	0.448	0.30×0.50	5×84	—×—	163
21	—	180	1	46.2	0.461	0.39×0.44	5×66	—×—	162
22	—	200	1	44.4	0.441	0.76×0.58	5×52	—×—	169
23	—	200	5	44.7	0.437	0.74×0.48	6×43	—×—	168
24	120	180	1	44.9	0.422	1.59×1.16	40×60	280×250	125
25	120	200	1	45.3	0.462	1.59×1.00	26×45	240×270	124

【0061】

【表4】

	水 崩 壊 性		50℃水浸漬後	
	5℃	98℃	重量保持率 (%)	外 観
実施例 1	溶解	溶解	0	フィルム化
18	膨潤	溶解	31	フィルム化
19	膨潤	溶解	30	フィルム化
20	膨潤	溶解	41	フィルム化
21	膨潤	溶解	99	変化無し
22	膨潤	溶解	100	変化無し
23	膨潤	溶解	100	変化無し
24	膨潤	溶解	100	変化無し
25	膨潤	溶解	100	変化無し

【0062】実施例23

熱処理時間を増やすことによる効果を明確にするため、熱処理ロールを10段連ねることにより、表裏各8秒の熱処理を5回繰り返したことで以外は上記実施例18～22と同条件で熱処理を行うことでサンプルを得た。この不織布の形態、物性、水崩壊性を調査した結果を表3および表4に示した。

【0063】実施例24

膨潤時の不織布の強度向上を狙い、実施例21で得たPVAメルトブローン不織布を、圧着面積率20%の丸い凸部を有する金属製彫刻ロールとフラットな金属ロールとの間で熱圧着エンボス加工した。このときのロールの表面温度は、彫刻ロール、フラットロール共に120℃であり、接圧35kg/cm²、速度5m/分であった。

【0064】実施例25

実施例22で得たPVAメルトブローン不織布を用いたこと以外は、実施例24と同じエンボス加工を施した。これら、実施例23～25で得られた不織布についても、その形態、物性、水崩壊性、そして水崩壊性に関連する、50℃の温水に浸漬した後の重量保持率、外観について表3および表4に示した。実施例24および25の不織布は、エンボス処理により、不織布の強伸度が処理前の物に比べて向上した。

【0065】比較例1～5

実施例1で用いたPVAの代わりに表1に示すPVAを

用い、表2に示したブローン温度以外は実施例1と全く同じ条件下にてPVAメルトブローン不織布を得た。紡糸性および得られた不織布の状態、水崩壊性、総合評価結果を表2に示す。比較例1に示したPVAを用いると、熔融粘度が高すぎるために安定な紡糸孔からの吐出ができず、不織ウェブ形成も出来なかった。ブローン温度を270℃まで上げると見掛けの熔融粘度は低下するが、分解とゲル化が発生し、更に状況は悪化した。比較例2のPVAを用いたものは、熔融粘度が低すぎてドリップ状の吐出も混在して安定な繊維形成ができず、不織ウェブ形成もできなかった。比較例3ではPVAの熱分解による酢酸を含むガス発生とゲル化のため、断糸が多発し、無数の粒状樹脂が一面に散在し、いわゆる不織ウェブ形成に至らなかった。比較例4では、250℃のブローン温度では、ポリマー融点に近いために熔融粘度が高すぎる。そこで、270℃までブローン温度を上げると見掛けの熔融粘度は低下するが分解とゲル化が発生し、更に状況は悪化した。比較例5では、PVAの結晶性が低下するためと思われるが、成形された不織布がコレクターネットに膠着し巻き取ることができなかった。

【0066】比較例6

実施例1で用いたPVAを製造する際に、実施例1と同様のメタノール洗浄を4回実施した後、さらにメタノール/水=90/10の混合溶液で洗浄を3回実施しナトリウムイオンの含有量を0.0001重量部としたPVAを用いて、実施例1と同様に紡糸を試みた。その結果、無数の粒状樹脂が一面に散在し、不織布を巻き取るまで至らなかった。熔融粘度が上昇したことから、熔融系内でのゲル状物の発生によるものと思われる。

【0067】比較例7

実施例1で用いたPVAを製造する際に、メタノール洗浄を実施せずにナトリウムイオンの含有量を1.4重量部としたPVAを用いて実施例1と同様にメルトブローンを試みたが、熱分解して安定にブローンできなかった。

【0068】比較例8～12

実施例1で用いたPVAの代わりに表1に示すPVAを用い、表2に示したブローン温度以外は実施例1と全く同じ条件下にてPVA極細繊維からなる不織布とした。

紡糸性および得られた不織布の評価結果を表 2 に示す。比較例 8 に示した PVA を用いると、PVA が熱分解・ゲル化してブローン紡糸性が悪く、不織布を巻き取るまでに至らなかった。比較例 9 では、ブローン温度 200℃では曳糸性が悪くて繊維化できず、また、不織ウェブ形成もできなかった。ブローン温度を 240℃とする事で見掛けの熔融粘度は低下するが、分解とゲル化が発生し、断糸が多発し、無数の粒状樹脂が一面に散在し、不

織ウェブが形成できなかった。比較例 10 および比較例 11 では、紡糸性は良好であり、不織布の状態も良好であったが、本発明の目的とする水崩壊性が不足していて不適であった。比較例 12 では、従来検討されたと同様の低重合度且つ低酸化度の PVA を用いた。紡糸温度 220℃としてメルトブローンを試みたが、最初から熱分解とゲル化が発生し、繊維化には至らなかった。